

ция органических молекул // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. XVII. – С. 1208. **6.** Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. – М.: Изд. АН СССР, 1968. – С. 55. **7.** Семченко Г.Д., Опрышко И.Н., Шутеева И.Ю., Борисенко О.Н., Старолат Е.Е., Анголенко Л.А., Чиркина М.А., Куценко М.А. Дисперсионное упрочнение и самоармирование керамической матрицы – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 13 – 18. **8.** Гладышев Г.П. Продукты окисления органических молекул // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. XVII. – С. 1257. **9.** Семченко Г.Д. Структура и процессы превращения гелей при термообработке, создание углеродных клатратов в гелевых кластерах // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 7. – С. 6 – 14. **10.** Broido A. Defenition of activation energy by DTA method // J. Polimer Sci., Phys. Ed. – 1969. – V. 7. – № 10. – P. 1761. **11.** Пат. 81497 Україна, БВ № 9. Спосіб захисту графіту від окислення: Пат. 81497 Україна, БВ № 9. Семченко Г.Д., Шутеева І.Ю., Руденко Л.В. – № 12178; Заявл. 19.12.2005; Опубл. 10.01.2008. – 4 с. **12.** Пат. 81494 Україна, БВ № 1. Спосіб захисту графітових виробів від окиснення: Пат. 81494 Україна, БВ № 1. Семченко Г.Д., Шутеева І.Ю., Руденко Л.В., Старолат О.Є. – № 11955; Заявл. 13.12.2005; Опубл. 10.01.2008. – 4 с. **13.** Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Слепченко О.Н., Анголенко Л.А. Защита графита и графитсодержащих материалов от окисления // Новые огнеупоры. – 2005. – № 78. – С. 25 – 33. **14.** Семченко Г.Д., Анголенко Л.А., Шутеева И.Ю., Коломейчук Л.А. Самоотвердеющие набивные массы, клеи и обмазки на этилсиликатной связке // Новые огнеупоры. – 2004. – № 2. – С. 34 – 38.

*Поступила в редколлегию 13.10.08.*

УДК 678 7. 66.092

**П.А. БИЛЫМ**, канд. хим. наук, УГЗУ, Харьков

## **ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИДОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА**

Розглянуто особливості термічної й термоокислювальної деструкції поліепоксидов в умовах програмувального нагрівання. Показано, що застосування різних по реакційній здатності кисневих каталізаторів зтвердження епоксидних олигомерів дозволяє одержувати сітчасті полімери з відносно високою термостійкістю й близькими значеннями фактичної втрати маси по ходу термоокислення. Використання подань про характер теплового розширення у високоеластичному стані дозволяє інтерпретувати розходження в термічній і термоокислювальній деструкції поліепоксидів близької будови при збільшенні швидкості нагрівання.

Specific of thermal and thermo-oxidant polyepoxydes destruction with programming heating are considered. Shown, that using different in reaction abilities oxygen catalisators of statement epoxy oligomers allow to receive mesh polymers with rather thermo-resistance and close values of fact weight loosing in act of thermo-oxidation. Using data about character of thermal expansion in high-elastic condition allow

to interpret the divergence in thermal and thermo-oxidant destruction of polyepoxydes with close structure in increasing of heating speed conditions.

Комплексные соединения трехфтористого бора, применяемые для полимеризации эпоксидных олигомеров, обеспечивают улучшенную технологичность реакционной системы при получении полимерных и композиционных материалов [1]. Используя различные по основности донорные соединения (амины) можно в широких пределах регулировать жизнеспособность реакционной системы. Так, для эпоксидианового олигомера, при нормальных условиях, она может составлять от несколько минут (донор – ароматический амин) а в случае применения алифатического амина, достигать месячного срока [2]. При этом, если правильно выбрать ступенчатый режим полимеризации, образуются отвержденные сетчатые полиэпоксиды с относительно высокой тепловой и термической стойкостью.

Ранее сообщалось, что тепловая устойчивость данного типа полиэпоксидных сеток определяется условиями ее формирования (сшивки) на начальном этапе миграционной полимеризации эпоксидных циклов с участием гидроксильных групп [3]. Была установлена симбатная зависимость между активностью комплексного соединения и величиной теплостойкости полиэпоксидов. Собственно, интенсивность прохождения процесса отверждения является доминирующим условием в формировании уровня «напряженности» и плотности сшивки сетчатых полиэпоксидов. Вместе с тем, стойкость полимера к термоокислительной деструкции является решающим фактором его предназначения для использования в условиях воздействия мощных тепловых потоков от внешних источников нагрева.

В настоящей работе изложены результаты исследования процессов термической и термоокислительной деструкции сетчатых полиэпоксидов, отвержденных комплексами трехфтористого бора (КТБ) с аминопроизводными.

Объектом исследования служили композиции на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 (э.ч. 21,7 %) и кислотных катализаторов: КТБ с анилином (УП-605/1р), изофторондиамином [4], бензиламином (УП-605/3р), и моноэтиламином (УП-606) с начальными температурами активации отверждения по отношению к ЭД-20: 35, 75, 105, 140 °С, соответственно.

Катализаторы применяли в виде 50 % растворов комплексов в диэтиленгликоле в количестве 5 масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера. Композиции отверждали в следующем режиме: выдержка 4 часа при температуре на

10 °С ниже температуры активации ( $T_{\text{акт.}}$ ) + 4 часа при  $T_{\text{акт.}}$  + 4 часа при температуре ( $T_{\text{акт.}}$  + 40 °С) + 4 часа при 130 °С (для КТБ с анилином и изофторондиамином). При этом количество остаточного золя в образцах составило: для комплексов с анилином – 9,4 %, изофторондиамином – 6,9 %; бензил-амином – 7,1 % и моноэтиламином – 6,4 %.

Термическую и термоокислительную деструкцию блочных полимеров исследовали на дериватографе «МОМ» при скоростях повышения температуры 5 и 20 град/мин в атмосфере воздуха и азота. Испытания проводили на образцах в виде монолитных (отвержденных в тиглях) навесок. Содержание гель-фракции в сетчатых полиэпоксидах определяли путем их экстракции кипящим ацетоном в аппарате Сокслета в течение 48 часов. Линейное удлинение отвержденных образцов регистрировали с помощью цифровой растровой системы при скоростях повышения температуры в испытательной камере близких к 5 и 15 град/мин.

Как видно из данных, представленных в таблице, заметная термодеструкция полиэпоксидов как на воздухе, так и в атмосфере азота при скорости нагрева 5 град/мин начинается в интервале 523 – 573 К (таблица).

Таблица

Данные термогравиметрического анализа

Амин комплекса	Потеря массы (%) при температуре, К*											
	473		523		573		673		773		873	
	В	А	В	А	В	А	В	А	В	А	В	А
Анилин	<u>0,3</u>	<u>0,1</u>	<u>4</u>	<u>1,5</u>	<u>12,5</u>	<u>5,5</u>	<u>53</u>	<u>37</u>	<u>65,5</u>	<u>51</u>	<u>76</u>	<u>64</u>
	0,3	0,1	4	1,5	12	2,5	50	28,5	63,5	41	74	61
Изофторон-диамин	<u>0,6</u>	<u>0,3</u>	<u>5,5</u>	<u>1,5</u>	<u>13,5</u>	<u>6</u>	<u>56</u>	<u>35</u>	<u>68</u>	<u>54</u>	<u>78</u>	<u>66</u>
	0,4	0,1	4,5	1	12	2,5	52	28	64,5	43,5	77	65
Бензил-амин	<u>0,2</u>	<u>0</u>	<u>3,5</u>	<u>1,5</u>	<u>8</u>	<u>5,5</u>	<u>47</u>	<u>35</u>	<u>63</u>	<u>49</u>	<u>75</u>	<u>67</u>
	0,1	0	3	1	8	3	44	27	62	42	72	62
Моноэтил-амин	<u>0,2</u>	<u>0</u>	<u>2,5</u>	<u>1,5</u>	<u>9</u>	<u>5</u>	<u>49</u>	<u>35</u>	<u>68</u>	<u>47</u>	<u>76</u>	<u>69</u>
	0	0	2	1	8,5	3,5	46	26	66	43,5	77	66

\* В – на воздухе; А – в токе азота.

Примечание: Числитель – при скорости нагрева 5 град/мин, знаменатель – 20 град/мин.

Из экспериментальных данных видно, что процесс разложения на воздухе идет более интенсивно, чем в атмосфере азота, что обуславливается термоокислительным превращением. Так при 773 К (500 °С) в инерте практически все образцы полиэпоксидов сохраняют около 50 % первоначальной

навески, тогда как на воздухе распад связующего проходит до 32 – 37 % остаточной массы. Характер термограмм композиций в температурном интервале до 250 °С аналогичен, что обусловлено незначительной потерей массы образцов при улетучивании низкомолекулярных продуктов (золь-компонента) и адсорбированной влаги. Потеря массы в основном составляет менее 5 %. Сравнение данных показателей с количеством остаточного золя свидетельствует о том, что термостойкость реактопластов слабо зависит от эффективной доли трехмерносшитых полимерных цепей испытываемых образцов.

С увеличением скорости нагрева термический распад блочных образцов при отмеченных температурах снижается. Причем температурный сдвиг значений весовых потерь при деструкции в токе азота проявляется в большей мере, нежели для окислительного процесса. В целом, с позиций кинетической теории, процесс термодеструкции сложных химических соединений протекает с определенной, весьма малой скоростью. Поэтому с повышением скорости нагрева успевает разложиться меньшая часть образца, чем при более медленном нагреве до той же температуры [5]. Несмотря на незначительное повышение скорости нагрева в условиях проводимого нами ТГ-анализа испытываемые сетчатые системы при частичной деструкции и собственно при переходе в неравновесное термодинамическое состояние проявляют характерное термическое запаздывание. Учитывая достаточно высокую степень «полидисперсности» межъузельных фрагментов представленных полиэпоксидов, эффект восприятия ими внешнего нестационарного теплового воздействия вполне допустимо интерпретировать через неоднородность однофазной сетчатой структуры [6]. Как видно из данных (таблица), значения максимальных весовых потерь при термолизе соответствуют полиэпоксиду, полученному с применением наиболее реакционноспособного КТБ с анилином, обеспечивающего быстрое гелеобразование реакционной системы при низкой (комнатной) температуре. С учетом того, что эффективная плотность сшивки для этого полиэпоксида наиболее низкая [3], доля в нем межъузельных фрагментов (сегментов) с большим размером и, собственно, с ограниченной подвижностью для представленного ряда сеток можно считать максимальной. Можно допустить, что в условиях повышения скорости теплового зондирования, ухудшение сегментальной подвижности релаксирующих элементов структуры обеспечивает сдвиг характеристических показателей потери массы образца в сторону высоких температур.

Согласно полученным экспериментальным данным (таблица) процесс термоокислительной деструкции полиэпоксидов не является столь чувствительным к изменению скорости нагрева. Так для скоростей 5 и 20 град/мин значения величин потери массы при зафиксированных температурах (250, 300 и 400 °С) имеют близкие значения. Известно, что термоокислительное разложение гетероцепных (конденсированных) полимеров, является вырожденно разветвленным цепным процессом, начальной стадией которого являются реакции образования перекисных радикалов [7]. Такого типа твердофазные процессы для близких по химическому строению полимерных систем определяются спецификой отвержденного (фазового) состояния: структурой, плотностью, что в достаточной мере может определять диффузию молекул кислорода по образцу [8]. В этой связи следует обратить внимание на тот факт, что для стеклообразных материалов [9] и в частности для полиэпоксидов [3] наблюдалось относительное повышение коэффициента линейного (объемного) расширения в высокоэластическом состоянии при росте скорости нагрева. Судя по представленным данным (рисунок) контур дилатометрических кривых, для представленных сетчатых, систем свидетельствует о релаксации свободного объема в испытуемых образцах (наличие «ям») и отображает характерный рост термического расширения при переходе к нагреву близкого к 15 град/мин.

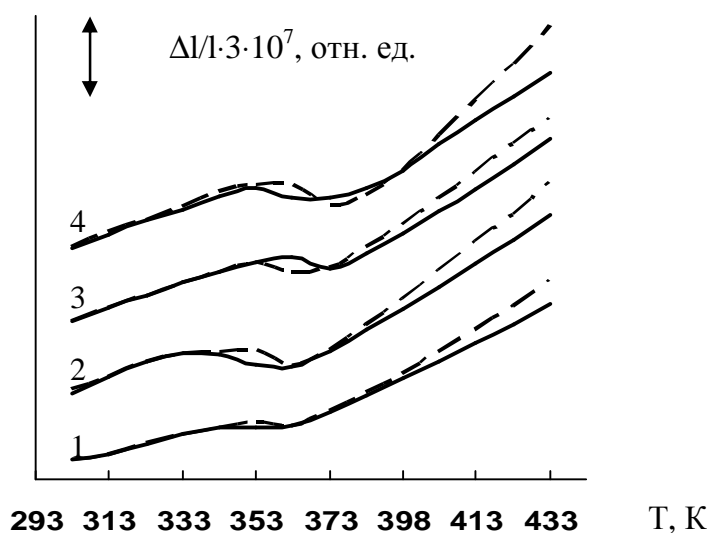


Рисунок – Кривые линейного удлинения блочных полиэпоксидов, отвержденных КТБ с:  
 анилином – 1; изофорондиамином – 2; бензиламином – 3; моноэтиламино – 4.  
 Скорость нагрева 5 (—) и 15 (---) град/мин.

Следовательно, темпу роста нагрева соответствует антибатное изменение коэффициента объемного расширения в высокоэластическом состоянии. Соответственно в этих условиях происходит относительное снижение плотности что на наш взгляд должно способствовать «проницаемости» окислителя в глубь полимерной матрицы и более интенсивному прохождению термоокислительного процесса. В этом, по-видимому и состоит характерное запределение данных кривых потери массы в условиях представленных скоростей нагрева при термоокислительном разложении относительно деструктивных процессов в токе азота.

Таким образом, применение различных по реакционной способности кислотных катализаторов отверждения эпоксидных олигомеров позволяет получать сетчатые полимеры с относительно высокой термостойкостью и близкими значениями фактической потери массы по ходу термоокисления в режиме программируемого нагрева. Использование представлений о характере теплового расширения в высокоэластическом состоянии позволяет интерпретировать различия в термической и термоокислительной деструкции полиэпоксидов близкого строения при увеличении скорости нагрева.

**Список использованных источников:** 1. В.А. Латицкий, А.А. Крицук Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. – Киев: Наукова думка, 1986. – 96 с. 2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Пер с англ. под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 415 с. 3. Билым П.А. Аддукты трехфтористого бора с аминзамещенными ариленсульфидами и отвержденные ими полиэпоксиды: Дис ... канд. хим. наук: ИНЭОС АН СССР. – М., 1990. – 108 с.: ил. – Библиогр. 4. Патент № 2118966 РФ: Оришко Э.М., Билым П.А. Оpubл. в Б.И. 1998, № 26. 5. Шленский О.Ф. Термовесовые исследования пластмасс. // Пластические массы. – 1964, № 10. – С. 64 – 66. 6. Задорина Е.Н., Вишневский Г.Е., Зеленев Ю.В. Релаксационная природа процесса термической деструкции полимеров и влияние термообработки на их свойства. // ДАН СССР. – 1981. – Т. 257, № 6. – С. 1363 – 1366. 7. Жорина Л.А., Зархин Л.С., Зеленецкий А.Н. и др. Термическая и термоокислительная деструкция сетчатых полимеров на основе эпоксидов и ароматических аминов. // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – А 23, № 12. – С. 2799 – 2812. 8. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е. Некоторые кинетические особенности радикальных ионных реакций в твердых полимерах. // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – А 17, № 9. – С. 2122 – 2132. 9. Бартенев Г.М., Лукьянов И.А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации. // Журнал физической химии. – 1955. – Т. 29, Вып. 8. – С. 1486 – 1498.

*Поступила в редколлегию 08.10.08.*